

Electrochemical regeneration and recycling of mediators used in a wide variety of oxidation and reduction reactions is effected by contact with a diamond electrode

Patent number: DE10045664
Publication date: 2002-03-28
Inventor: PUETTER HERMANN (DE); MERK CLAUDIA (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C25B3/00; C07B61/00; C25B11/04
- european: C25B3/00; C25B11/04D
Application number: DE20001045664 20000915
Priority number(s): DE20001045664 20000915

Report a data error here

Abstract of DE10045664

Preparative electrochemical regeneration of a mediator used in the conversion of organic compounds is effected by contacting the mediator with a diamond electrode and exchanging the redox equivalents.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 45 664 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 25 B 3/00
C 07 B 61/00
C 25 B 11/04

②1 Aktenzeichen: 100 45 664.2
②2 Anmeldetag: 15. 9. 2000
④3 Offenlegungstag: 28. 3. 2002

DE 100 45 664 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦2 Erfinder:
Pütter, Hermann, Dr., 67433 Neustadt, DE; Merk,
Claudia, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Mediatoren an Diamantelektroden

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur präparativen elektrochemischen Regenerierung mindestens einer als Mediator, während einer Umsetzung mit mindestens einer organischen Verbindung, eingesetzten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine als Mediator eingesetzte Verbindung mit einer Diamantelektrode in Kontakt gebracht wird und Redoxäquivalente austauscht.

DE 100 45 664 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von als Mediator, während einer Umsetzung von organischen Verbindungen, eingesetzten Verbindungen in Gegenwart von Diamantelektroden sowie ein integriertes Verfahren zur Umsetzung von Mediatoren an Diamantelektroden, das eine derartige Regenerierung umfaßt.

[0002] Kohlenstoffelektroden, wie Graphit oder neuerdings auch glasartigen Kohlenstoff, sind in der Elektrochemie bekannt und werden aufgrund ihrer relativ guten elektrischen Leitfähigkeit auch industriell genutzt. Diamant als weitere Modifikation des Kohlenstoffs besitzt bisher aufgrund seines geringen Vorkommens und seiner Eigenschaft als Isolator noch keine große Bedeutung in der industriellen Anwendung, wird jedoch zunehmend entdeckt. Hierzu verweisen wir auf die DE-A 199 11 746.2 und den darin zitierten Stand der Technik. In dieser Druckschrift des Standes der Technik wird der Einsatz von Diamantelektroden in präparativen organischen Synthesen beschrieben. Die Diamantelektroden haben sich dort als sehr stabil auch in organischen Medien gezeigt. Es stellte sich dabei heraus, daß besonders modifizierte Diamantelektroden sich in organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, THF, DMF oder Acetonitril in Reaktivität und Selektivität ähnlich den konventionellen Graphitelektroden verhalten.

[0003] Insofern können die Vorteile der mit Diamant beschichteten Elektroden nutzbar gemacht werden. Dies ist vor allem das inerte chemische Verhalten gegenüber aggressiven Chemikalien (z. B. Fluorwasserstoff). Dabei bedeutet "inertes Verhalten" in diesem Fall, daß keine Elektrodendeaktivierung durch Absorptionsprozesse von organischen oder anorganischen Materialien erfolgt, die zu Foulingprozessen führen können (T. N. Rao, 3. Workshop für Diamantelektroden, 11./12.5.2000 in Neuchâtel). Weiterhin zeigen Diamantelektroden den Vorteil, daß ein breiter Potentialbereich nutzbar gemacht werden kann, in Wasser beispielsweise in einem Bereich von -1.2 V bis 2.3 V, ohne daß das Lösungsmittel angegriffen wird. Neben den Vorteilen des Diamants gegenüber Graphit lassen sich auch die Nachteile des Graphits durch Verwendung von Diamantelektroden beseitigen. Dies sind zum einen die mechanischen Nachteile des Graphits, wie zum Beispiel Abrasion und Quellung der nichtkristallinen Schichten, zum anderen die chemischen Nachteile wie beispielsweise Korrosion, vor allem gegenüber Wasser, Intercalation von organischem Material in die Graphitschichten, die Schichtgitteraufweitung bei Hydrierungen und die mögliche Oxidation des Graphits.

[0004] Weiterhin sind auch eine Vielzahl von mediatorgestützten Oxidationen beschrieben (E. Steckhan, Topics in Current Chemistry 1987, 142, 3-69).

[0005] In diesem Zusammenhang ist die Verwendung des Mediatorsystems Ce(III)/Ce(IV) von industrieller Bedeutung und beispielsweise in der WO 93/18208 oder der US 4,794,172 beschrieben. Das System Cr(III)/(VI) wird gemäß der DE-A 29 15 736 zur Synthese von 2-Methylnaphthalin-1,4-dion verwendet.

[0006] Präparativ wurde von der Firma Christ gezeigt, daß sich Diamantelektroden für den Einsatz in Verchromungsbäder eignen (J. Lorenz, 3. Workshop für Diamantelektroden 11./12.5.2000 in Neuchâtel). Hier werden bei der Verchromung entstehende Cr(III)-Ionen zu Cr(VI)-Ionen oxidiert und so der Verchromung wieder zugänglich gemacht (Dechema Monographien, 125, S. 245 ff. (1991)).

[0007] Ferner wird die Regenerierung von NAD⁺/NADH. (A. Fujishima et al. New Diamond Front. Carbon Technol. 1999, 9(5), 365; J. Electroanalytical Chem. 1999, 473, (1, 2)

179) oder die Regeneration von K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ (z. B. in K. M. Mangold, K. Jüttner, Workshop Leitfähige Diamantschichten für elektrochemische Anwendungen, 5. Mai 1997 in Braunschweig; A. D. Modestov et al. J. Electroanal. Chem., 431, 1997, 211-218; S. Alehashem et al. Anal. Chem. 1995, 67, 2812-2821) an Diamantelektroden in analytischem Maßstab (Cyclovoltametrie) beschrieben.

[0008] In der eingangs erwähnten DE 199 11 746.2 der Einsatz von Diamantelektroden in präparativen organischen Synthesen beschrieben. Die Diamantelektroden haben sich dort als sehr stabil auch in organischen Medien gezeigt. Außerdem wurde auch vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig (insbesondere auch Vorträge Dr. Fryda am 2. Workshop Diamantelektroden von 6.-7.10.99 in Braunschweig oder Dr. Fryda, Dr. Hänni, Dr. Schäfer am 3. Workshop für Diamantelektroden am 11.-12.5.00 in Neuchâtel) dargelegt, wie Diamantelektroden in großen Flächenabmessungen mit poredichten Beschichtungen zu erhalten sind. Diese Diamantelektroden weisen Titan, Molybdän, Niob, Tantal, Wolfram, Zirkon, Silicium oder Graphit in Kombination mit einer Goldzwischen-schicht als Grundmaterial auf. Sie sind dotiert mit Bor (p-Leiter) oder auch mit Bor in Kombination mit Stickstoff (p/n-Leiter; Tagungsband 3. Workshop für Diamantelektroden am 11.-12.5.00 in Neuchâtel).

[0009] In Anbetracht des oben referierten Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein präparatives Verfahren zur Regenerierung von Mediatorsystemen, die bei der Umsetzung organischer Verbindungen eingesetzt werden, bereitzustellen, welche hohe Raum/Zeit-Ausbeuten, hohe Selektivitäten bei Mehrelektronenschritten möglich macht, welches die Oxidation des Lösungsmittels möglichst unterdrückt, hohe Stromdichten erlaubt, industriell anwendbar ist und gegenüber aggressiven Medien stabilen Elektroden arbeitet, um Foulingprozesse, Elektrodendeaktivierung und/oder Elektrodenabbau und/oder Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche zu vermeiden.

[0010] Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Ex-Cell-Regenerierungen zur Zerstörung von Elektroden führt, ist die Verunreinigung der zu regenerierenden Lösung mit organischen Produkten, z. B. Nebenprodukten aus der Ex-Cell-Umsetzung. Dies hat zum Beispiel bei der Cer(IV)-Regeneration von Aromaten oder der Bleiche von Montanwachs mit Chromsäure dazu geführt, daß aufwendige Reinigungsschritte für die zu regenerierende Lösung, z. B. in Form von Extraktion, Wäuschen oder Strippungen eingeführt wurden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese verlustreichen und energieaufwendigen Teilschritte zu minimieren. Diese Aufgaben werden durch den Einsatz von Diamantelektroden in der Regenerierung von Mediatorsystemen gelöst.

[0011] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur präparativen elektrochemischen Regenerierung mindestens einer als Mediator, während einer Umsetzung mindestens einer organischen Verbindung, eingesetzten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine als Mediator eingesetzte Verbindung mit einer Diamantelektrode in Kontakt gebracht wird und Redoxäquivalente austauscht.

[0012] Als Elektroden werden dabei Diamantelektroden eingesetzt, wie sie in der DE 199 11 746.2 oder beim 3. Workshop für Diamantelektroden beschrieben worden sind. Diese Elektroden werden vorzugsweise via HF CVD-Methode hergestellt (Hot filament Chemical Vapour Deposition). Ihr Borgehalt liegt zwischen 100-10 000 ppm Bor und die Abscheidung der Diamantschicht wird vorzugsweise auf einem Kern, der Graphit, Graphit/Gold, Silicium oder auf

passivierende Metalle wie z. B. Titan, Niob, Tantal, Wolfram, Zirkonium, Molybdän vorgenommen, wobei die resultierende Diamantschicht Dicken von typischerweise von 0,25–10 µm aufweist. Ebenso kann die Diamantschicht auf entsprechenden Carbiden oder Nitriden aufgebracht sein, wie z. B. Titancarbid und/oder -nitrid, Zirkoncarbide und/oder -nitrid, Niobcarbide und/oder -nitrid, Tantalcarbide und/oder -nitrid, Molybdäncarbide und/oder -nitrid und Siliciumcarbide. Weitere Details bezüglich der Herstellung dieser Diamantelektroden und der Diamantelektroden an sich sind den beiden oben genannten Zitaten, d. h. der DE 199 11 746.2 und den Tagungsunterlagen zum genannten Workshop zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

[0013] Die elektrochemische Regenerierung ist eine Oxidation oder Reduktion der als Mediator verwendeten Verbindung, abhängig davon, ob die organische Verbindung mittels des Mediators reduziert oder oxidiert werden soll. Vorzugsweise werden elektrochemisch generierte Säuren und Basen regeneriert.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Recycling von als Mediatoren dienenden Verbindungen, die als Metallsalze oder entsprechende Komplexe oder organische Verbindungen, die Elektronen auf und abgeben können, und so als Mediatoren in Umsetzungen organischer Verbindungen eingesetzt werden können.

[0015] Als Mediatoren können Salze oder Komplexe folgender Redoxpaare zur Anwendung kommen: Ce(III/IV) ; Cr(II/III) ; Cr(III/VI) ; Ti(II/III) ; V(II/III) ; V(III/IV) ; V(IV/V) ; Ag(I/II) ; $\text{AgO}^+/\text{AgO}^-$; Cu(I/II) ; Sn(II/IV) ; Co(II/III) ; Mn(II/III) ; Mn(II/IV) ; Mn(IV/V) ; Os(IV/VIII) ; Os(III/IV) ; Os(IV/VI) ; $\text{Br}_2/\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$; I_2 , IO_3^- , oder auch organische Mediatoren wie ABTS, TEMPO, NAD^+ , NADH , $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ oder Viologene, wobei es sich bei den angegebenen Systemen auch um Metallkomplexe mit diversen Liganden, oder auch Lösungsmittel-Liganden handeln kann, wie z. B. H_2O , Ammoniak, Cyanid, OH^- , SCH^- , Halogene, Sauerstoff, Acetylacetonat, Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion.

[0016] Vorzugsweise werden die Redoxpaare Ce(III/IV) ; Cr(II/III) ; Cr(III/VI) und $\text{AgO}^+/\text{AgO}^-$, Ag(I/II) ; Ag(II) , NAD^+/NADH , $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ erfindungsgemäß regeneriert.

[0017] Es ist erfindungsgemäß notwendig, daß mindestens eine der verwendeten Elektroden eine Diamantelektrode gemäß der vorliegenden Erfindung ist. Vorzugsweise sind sowohl Kathode als auch Anode eine Diamantelektrode gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0018] Sofern eine Ausführungsform gewählt wird, bei der lediglich eine Diamantelektrode gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, kann die andere Elektrode bzgl. des verwendeten Materials und ihrer Form in Abhängigkeit von der Umsetzung und der vorhandenen Chemie frei gewählt werden. Als Material für eine nicht erfindungsgemäße Elektrode kann man im allgemeinen perforierte Materialien, wie Netze, Streckmetallbleche, Lamellen, Profilstege, Gitter und glatte Bleche verwenden. Derartige perforierte Materialien werden vorzugsweise auch für den Grundkörper der erfindungsgemäßen Diamantelektrode eingesetzt. Bei einer planparallelen Elektrodenanordnung geschieht dies in Form ebener Flächen, bei der Ausführungsform mit kerzenförmigen Elektroden in Form einer zylindrischen Anordnung.

[0019] Die elektrochemische Regenerierung des Mediators und/oder die Umsetzung des Mediators mit der organischen Verbindung kann erfindungsgemäß in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder in Gemischen aus beiden

stattfinden.

[0020] Die Wahl des Werkstoffes der anderen Elektrode bzw. seiner Beschichtung ist abhängig vom Lösungsmittel des Anolyten und/oder des Katholyten. So werden in organischen Systemen vorzugsweise Graphitelektroden, Edelstahl, Platin oder Nickel eingesetzt, während Wasser enthaltende Systeme vorzugsweise mit Materialien oder Beschichtungen mit geringer Wasserstoff oder Sauerstoffüberspannung eingesetzt werden. Für saure Anolyte sind hier beispielhaft Titan- oder Tantalträger mit elektrisch leitfähigen Zwischenschichten, auf welche elektrisch leitende Mischoxide der IV. bis VI. Nebengruppe aufgebracht werden, zu nennen, die mit Metallen oder Metalloxiden der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente dotiert sein können. Bei basischen Anolyten kommen bevorzugt Eisen- oder Nickelanoden zum Einsatz.

[0021] In Wasser enthaltenden Systemen kommen zur Wasserstoffbildung edelstahl-, nickel-, nickelgecoatete- oder edelmetallgecoatete Elektroden als Kathoden in Frage, für Anwendungen, die einer hohen Wasserstoffüberspannung bedürfen, finden Pb, Hg, Cd, Legierungen von Pb/Sn oder mit anderen Metallen wie Ni, Cu, Ag, Stahl, Hastelloy® Verwendung. Weiterhin kann man Graphit, leitende Keramiken, wie z. B. TiO_x -Verbindungen, Raney-Nickel, Nickel, Pd/C Kupfer, Zink, Blei, Edelstahl, Platin und Graphit als Kathodenmaterial einsetzen.

[0022] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat die Art des verwendeten Zellentyps, die Form und die Anordnung der Elektroden keinen entscheidenden Einfluß, so daß prinzipiell alle in der Elektrochemie üblichen Zellentypen verwendet werden können.

[0023] Beispielhaft genannt seien die beiden folgenden Apparatevarianten:

a) ungeteilte Zellen

[0024] Ungeteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung kommen bevorzugt dann zum Einsatz, wenn weder Edukte noch Produkte, die an Anode oder Kathode hergestellt oder umgesetzt werden, in störender Weise durch den jeweils anderen Elektrodenprozeß verändert werden oder miteinander reagieren. Dies ist im vorliegenden Fall insbesondere dann bevorzugt, wenn die Systeme $\text{Br}_2/\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ oder $\text{I}_2/\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Elektroden planparallel angeordnet, weil bei dieser Ausführungsform bei kleinem Elektrodenpalt (0,5 mm bis 30 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm) eine homogene Stromverteilung gegeben ist. Vorzugsweise können in diesem Fall die Elektroden einzeln oder zu mehreren gestapelt angewendet werden. Im letzteren Fall handelt es sich um die Verwendung von sogenannten Stapelelektroden, die in der sogenannten Plattenstapelzelle seriell bipolar geschaltet werden können und deren eine oder beide Flächen der einzelnen Stapeleinheit mit Diamant beschichtet sein können.

b) geteilte Zellen

[0025] Geteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden kommen vorzugsweise dann zum Einsatz, wenn der Katholyt vom Anolyten getrennt sein muß, um z. B. chemische Nebenreaktionen auszuschließen oder um die nachfolgende Stofftrennung zu vereinfachen. Dies ist die für das vorliegende Verfahren bevorzugte Methode, um zu verhindern, daß der entsprechend regenerierte Mediator bereits in der Zelle an der jeweiligen Gegenelektrode wieder in die Ausgangsoxidationsstufe zurückgeführt wird. Als Trennmedium können Ionenaustauschermembranen, mikroporöse Membranen, Diaphragmen,

Filtergewebe aus nichtelektronenleitenden Materialien, Glasfritten sowie poröse Keramiken eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen, verwendet, wobei darunter wiederum solche Membranen vorzugsweise verwendet werden, die aus einem Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Monomer, das Sulfonsäuregruppen enthält, bestehen. Vorzugsweise werden auch bei geteilten Zellen die Elektroden planparallel angeordnet, da bei dieser Ausführungsform bei kleinen Elektrodenspalten (zwei Spalte zu je 0 mm bis 10 mm, bevorzugt anodisch 0 bis 3 mm, kathodisch 0 bis 3 mm) eine homogene Stromverteilung gegeben ist.

[0026] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung ist es bevorzugt, daß die Spannung im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 50 und besonders bevorzugt von 4 bis 15 V liegt. Es ist vorteilhaft, wenn in dem Verfahren zur elektrochemischen Umsetzung die Spannung so ausgewählt wird, daß die Stromdichte im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt von 5 bis 50 und besonders bevorzugt von 8 bis 30 mA/cm² liegt.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen ungefähr -10°C bis zum Siedepunkt des jeweils verwendeten Lösungsmittels verwendet, wobei Temperaturen von 20°C bis 100°C bevorzugt und Temperaturen von 20 bis 70°C besonders bevorzugt sind.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Abhängigkeit des zu regenerierenden Mediators im sauren, d. h. bei einem pH-Wert, der unter 7, vorzugsweise bei 0 bis 3 liegt, im neutralen, d. h. bei einem pH-Wert von ungefähr 7 und im basischen, d. h. bei einem pH-Wert, der über 7, vorzugsweise bei 8-14 und insbesondere bei 10-14 liegt, Medium durchgeführt werden.

[0029] Insbesondere bevorzugt wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt.

[0030] Als Lösungsmittel kommen Einzellösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in Betracht. Als Lösungsmittel sind prinzipiell alle protischen Lösungsmittel, d. h. Lösungsmittel, die Protonen enthalten und freisetzen können und/oder Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wie z. B. Wasser, Alkohole, Amine, Carbonsäuren usw. gegebenenfalls im Gemisch mit aprotisch polaren Lösungsmitteln wie z. B. THF, Acetonitril oder Dimethoxyethan im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden oder auch letztere als alleinige Lösungsmittel. Vorzugsweise werden dabei wegen der aufrecht zu erhaltenden Leitfähigkeit niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Ether, wie z. B. Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Furan, THF und Dimethylformamid eingesetzt, vorzugsweise ein Gemisch dieser Lösungsmittel oder weiter bevorzugt Wasser ohne Zusätze, sofern es nicht zu Löslichkeitsproblemen der umzusetzenden oder sich bildenden Mediatoren kommt.

[0031] Alternativ zu den oben erwähnten Alkoholen können auch deren Carbonsäuren oder Carbonsäureamide zum Einsatz kommen. Als Carbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und länger-kettige verzweigte wie unverzweigte Carbonsäuren, weiterhin auch Schwefelsäure.

[0032] Im allgemeinen wird die erfindungsgemäße Regenerierung in Gegenwart eines Hilfselektrolyten vorgenommen. Bei leitfähigen Mediatoren kann auf die Zugabe des Hilfselektrolyten auch verzichtet werden, denn die Zugabe desselben dient zur Einstellung der Leitfähigkeit und/oder zur Steuerung des Selektivität der Reaktion.

[0033] Der Gehalt des Hilfselektrolyten liegt in der Regel bei einer Konzentration von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10,

vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Reaktionsgemisch. Als Hilfselektrolyt kommen Protonensäuren, wie z. B. organische Säuren, wobei Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure und mineralische Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, in Betracht. Ferner können als Hilfselektrolyte auch Neutralsalze verwendet werden. Als Kationen kommen dabei Metallkationen von Lithium, Natrium, Kalium aber auch Tetraalkylammoniumkationen, wie z. B. Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium und Dibutyldimethylammonium in Frage. Als Anionen sind zu nennen: Fluorid, Tetrafluoroborat, Sulfonate, wie z. B. Methylsulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Sulfate, wie z. B. Sulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphate, wie z. B. Methylphosphat, Dimethylphosphat, Diphenylphosphat, Hexafluorophosphat, Phosphonate, wie z. B. Methylphosphonatmethylester und Phenylphosphonatmethylester.

[0034] Weiterhin sind auch basische Verbindungen wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate und -alkoholate einsetzbar, wobei Alkoholatanionen Methylat, Ethylat, Butylat und Isopropylat vorzugsweise eingesetzt werden.

[0035] Als Kationen kommen in diesen basischen Verbindungen wieder die oben genannten Kationen in Frage.

[0036] Bei einer vollständigen Oxidation der als Edukte verwendeten als Mediatoren eingesetzten Verbindungen liegen die Selektivitäten bei mindestens 50%, im allgemeinen über 70% und bei besonders glatt verlaufenden Oxidationen bei größer 90%.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch für wäßrige Mediatorlösungen angewandt werden, die Restbestandteile an organischen Komponenten aus dem Reaktionszyklus des Mediators enthalten. Diese werden dann z. T. anodisch abgebaut und stören das Mediatorrecycling nicht, senken aber gegebenenfalls die Stromausbeute des Mediatorrecyclings.

[0039] Derartige Restbestandteile können sein: Alkylaromaten, substituierte Benzylalkohole, substituierte Benzylaldehyde, substituierte Benzoesäuren und deren Ester, polykondensierte Aromaten und Ihre Oxidationsprodukte, weiterhin aliphatische Ketone, Hydroxyketone, Ether oder Amine. Darüber hinaus können Amide oder heterocyclische Aromaten als organische Restkomponenten in der Mediatorlösung vorliegen.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Elektrolyseeinheit bestehend aus mindestens einer Anode mit einem gemeinsamen Anolytkreislauf stationär als homogen kontinuierlicher Reaktor betrieben. Das bedeutet, daß ein definierter Konzentrationspegel an Edukten und Produkten gehalten wird. Dazu wird die Reaktionslösung ständig im Kreis gepumpt und dem Kreislauf kontinuierlich Edukt zugeführt, wobei aus diesem Kreislauf ständig Produkt entnommen wird, so daß der Reaktorinhalt über die Zeit konstant bleibt. Der Vorteil dieser Prozeßführung im Vergleich zur diskontinuierlichen Reaktionsführung besteht in der einfacheren Verfahrensführung mit geringerem Apparatenaufwand. Dem reaktionstechnischen Nachteil, daß entweder ungünstige Konzentrationsverhältnisse (d. h. niedrige Eduktkonzentration und hohe Produktkonzentration am Endpunkt der Reaktion) oder ein höherer Trennaufwand bei der Aufarbeitung in Kauf genommen werden muß, kann mit folgender apparativer Anordnung, die insbesondere bevorzugt ist, begegnet werden:

Es werden mindestens zwei Elektrolyseeinheiten in Reihe

geschaltet, wobei der ersten Einheit das Edukt zugeführt und der letzten Einheit das Produkt entnommen wird. Durch diese Fahrweise wird erreicht, daß in der (den) ersten Elektrolyseeinheit(en) bei deutlich günstigeren Konzentrationsprofilen gearbeitet wird, als in der (den) letzten Einheit(en). Damit werden im Durchschnitt über alle Elektrolyseeinheiten, verglichen mit einer Reaktionsführung, bei der die Elektrolyseeinheiten parallel geschaltet betrieben werden, höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht.

[0041] Diese Kaskadenschaltung der Elektrolyseeinheiten ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die geforderte Produktionskapazität ohnehin die Installation mehrerer Elektrolyseeinheiten erfordert.

[0042] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung mindestens einer organischen Verbindung, umfassend die folgenden Stufen (1) und (2):

- (1) In Kontakt bringen mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer als Mediator dienenden Verbindung;
- (2) Regenerierung der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung nach einem Verfahren wie oben beschrieben.

[0043] Ferner kann das Verfahren folgende zusätzliche Stufe (3) aufweisen:

- (3) Rückführung in Stufe (1) der gemäß Stufe (2) regenerierten mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung.

[0044] Darüber hinaus kann das obige 2- bzw. 3-stufige Verfahren zur Umsetzung der als Mediator dienenden Verbindung nach zwei Ablaufschemata durchgeführt werden: Man spricht von einem IN-Cell-Verfahren bei einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rückführung und Regenerierung durch das In Kontakt bringen der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung mit der Diamantelektrode und mit der mindestens einen umzusetzenden organischen Verbindung gleichzeitig im Elektrolysekreislauf durchgeführt wird.

[0045] Man spricht von einem EX-Cell-Verfahren bei einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rückführung und Regenerierung durch das In Kontakt bringen der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung mit der Diamantelektrode und die Umsetzung der mindestens einen umzusetzenden organischen Verbindung in einer separaten Stufe und in räumlich getrennten Reaktionsanordnungen durchgeführt wird.

[0046] Falls notwendig, kann auch die erfindungsgemäße Umsetzung in Gegenwart eines Hilfselektrolyten, wie oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Regenerierung beschrieben, vorgenommen werden. Ansonsten stimmen die für die Umsetzung gewählten Temperaturen und sonstigen Bedingungen, jeweils in Abhängigkeit vom umzusetzenden Edukt, im wesentlichen mit den oben beschriebenen Bedingungen für die Regenerierung überein.

[0047] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann nicht nur unter Verwendung einer homogenen Lösung der umzusetzenden organischen Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden, sondern auch in einem Zweiphasensystem bestehend aus einer Phase enthaltend mindestens ein organisches Lösungsmittel, wie nachfolgend definiert, und die umzusetzende organische Verbindung, und einer zweiten, wasserhaltigen Phase oder aber in Substanz.

[0048] Als Lösungsmittel kommen wiederum die oben bereits bei der Regenerierung beschriebenen Einzellösungs-

mittel oder Lösungsmittelgemische in Betracht.

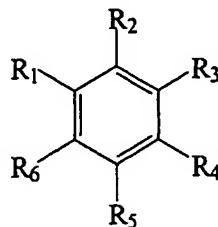
[0049] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

[0050] Als organische Verbindungen sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle organischen Verbindungen mit elektrochemisch umsetzbaren, insbesondere oxidierbaren, reduzierbaren und funktionalisierbaren Gruppen als Edukte einsetzbar. Dabei können als Produkte, in Abhängigkeit von der insgesamt zugegebenen Strommenge, sowohl teilweise umgesetzte Verbindungen als auch vollständig umgesetzte, d. h. z. B. vollständig oder teilweise reduzierte oder oxidierte Verbindungen erhalten werden. So kann beispielsweise ausgehend von einem Alkin das korrespondierende Alken ebenso erhalten werden wie das entsprechende vollständig reduzierte Alkan.

[0051] Erfindungsgemäß bevorzugte Umsetzungen mit den genannten Mediatoren sind die Bildung von Alkoholen, Ethern, Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren, Estern, Olefinen, Amiden, Urethanen/Isocyanaten, Chinonen, Epoxiden und Oxoamiden. Darüber hinaus bevorzugt ist die Halogenierung, insbesondere die Chlorierung, Bromierung und besonders bevorzugt die Chlorierung. Insbesondere bevorzugt wird die Umsetzung unter folgenden Reaktionen ausgewählt:

[0052] Oxidation eines aliphatischen, araliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs zu einem Alkohol oder Ether; Oxidation mindestens eines aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Alkohols oder eines Gemischs aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen zu einer Carbonylgruppenaufweisenden Verbindung; Reduktion einer Carbonylverbindung zu einem Alkohol; Oxidation mindestens eines aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohols oder einer Carbonylverbindung oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon zu mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Carbonsäureester oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon; Reduktion einer Carbonsäure oder eines Carbonsäureesters zu einem Alkohol oder einem Aldehyd; Umsetzung von offenkettigen oder zyklischen funktionalisierten Kohlenwasserstoffen zu den in Allylstellung oxidierten Produkten; Umsetzung von Carbonylverbindungen zu den in α -Stellung hydroxylierten Produkten; Reduktion oder Oxidation mindestens einer heterozyklischen Verbindung; Umsetzung eines ein- oder mehrkernigen Aromaten zu dem entsprechenden Chinon; Oxidation von Alkenen zu Epoxiden; Enthalogenisierung von Halogen-haltigen organischen Verbindungen.

[0053] Ein bevorzugtes Verfahren ist die Oxidation von Aromaten wie substituierten Benzolen, substituierten Toluolen und substituierten oder unsubstituierten Naphthalinen oder anderen mehrkernigen Aromaten. Ganz allgemein lassen sich dabei Aromaten der nachstehenden Formel umsetzen:



wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ jeweils unabhängig voneinander H; Alkyl; Aryl; OR, mit R = H, Alkyl, Aryl, CO-R', mit R' = Alkyl und Aryl; COOR, wobei R = H, Alkyl, oder Aryl ist; COR, wobei R = Alkyl, oder Aryl ist, Nitro; F, Cl,

Br, I; CONRR", wobei R' und R" Alkyl, Aryl und Alkyl- oder Aryloxymethylen und Alkyl- oder Aryloxyethylen sein können; NRR", mit R' und R" = H, Alkyl, Aryl, und Alkyl- oder Aryloxymethylen und Alkyl- oder Aryloxyethylen sind; weiterhin können R₁ und R₂ oder R₄ und R₅ Teile eines weiteren kondensierten Ringsystems sein, welches aromatisch oder heteroaromatisch sein kann. Die Alkylketten können verzweigt oder unverzweigt sein. In dieser Ausführungsform besonders bevorzugt sind Verfahren zur Oxidation und/oder Alkoxylierung, vorzugsweise Methoxylierung von 4-Methoxytoluol, p-Xylol, p-tert.-Butyltoluol, 2-Methylnaphthalin, Anisol oder Hydrochinondimethylether. Weiterhin bevorzugt ist die Umsetzung von Toluol- und Benzolderivaten, wie z. B. Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und analog die fluorierten, bromierten und iodierten Benzole. Weitere Substrate sind Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodtoluole, die ortho-, meta- und para-substituiert sein können, ebenso Nitrobenzole oder Nitrotoluole, insbesondere Nitrobenzol, m-, o-, p-Dinitrobenzol, m-, o-, p-Nitrotoluol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol oder Monoacetyl- oder Bisacetylsubstituierte Toluole und Benzole. Weiter bevorzugt ist die Umsetzung von mehrkernigen unsubstituierten und substituierten Aromaten zu den entsprechenden Chinonen, sowie die Oxidation von Alkenen zu den entsprechenden Epoxiden.

[0054] Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Alkoxylierung, vorzugsweise Methoxylierung oder Hydroxylierung von Carbonylverbindungen, insbesondere von Cyclohexanon, Aceton, Butanon oder substituierten Benzophenonen eingesetzt werden.

[0055] Ein anderes bevorzugtes Verfahren ist die Oxidation von Alkoholen oder Carbonylverbindungen zu Carbonsäuren, beispielsweise von Butandiol zu Acetylendicarbonsäure oder von Propargylalkohol zu Propiolsäure.

[0056] Das Verfahren kann vorteilhafterweise auch zur Funktionalisierung von Amiden eingesetzt werden. Besonders geeignete Amide sind in der allgemeinen Formel (I) dargestellt

R-NH-CHO (I)

wobei R eine verzweigt-kettige oder lineare C₁- bis C₂₀-Alkyl-, -Cycloalkylgruppe oder eine C₆ bis C₂₀-Aryl- oder -Aralkyl-Gruppe bedeuten. Diese Formaldehyde werden vorzugsweise Halogen-mediatisiert zu Isocyanaten und/oder Urethanen umgesetzt. Die Alkoxylierung ist die bevorzugteste Funktionalisierung. Besonders bevorzugt wird Dimethylformamid zu N-Monomethoxymethyl-N-methylformamid umgesetzt.

[0057] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können insbesondere folgende Klassen organischer Verbindungen reduziert werden:

Organische Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen, wie z. B. ungesättigte Carbonsäuren, aromatische Verbindungen, die durch eine oder mehrere Alkenylgruppen substituiert sind.

[0058] Organische Verbindungen, die mindestens eine C-C-Dreifachbindung aufweisen.

[0059] Organische Verbindungen, die mindestens einen aromatischen C₆-Ring aufweisen, wie z. B. alle aromatischen monocyclischen oder polycyclischen Kohlenwasserstoffe sowie monocyclische substituierte aromatische Verbindungen, wobei insbesondere die Substitution mit Halogen-, Alkyl-, Acyl- und/oder Alkoxygruppen bevorzugt ist.

[0060] Organische Verbindungen, die mindestens einen heterocyclischen Ring aufweisen, wie z. B. 5-, 6- oder höhergliedrige, ungesättigte Heterocyclen, die 1 bis 3 Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff oder Schwefelatom ent-

halten.

[0061] Organische Verbindungen, die mindestens eine Struktureinheit C=X aufweisen, wobei X eine NR₁-Gruppe, Sauerstoff und/oder Schwefel sein kann, wobei R₁ eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe sein kann. Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung aufweisen, wie z. B. Aldehyde, Ketone sowie die entsprechenden Thioverbindungen und Imine.

[0062] Organische Verbindungen, die mindestens eine C-N-Dreifachbindung aufweisen, wie z. B. Dinitrile und Mononitrile.

[0063] Organische Verbindungen, die eine Struktureinheit C-Z aufweisen. Diese Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die Halogenatome, insbesondere Chlor, Brom und/oder Iod oder eine Oxyalkylgruppe aufweisen, wie z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch mindestens eine der oben genannten Gruppen substituiert sind, wobei diese Gruppen dann abgespalten werden, wie z. B. bei der Enthalogenisierung.

[0064] Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Reaktion auch zur Oxidation, Reduktion oder Funktionalisierung von Heterocyclen. Bevorzugte Heterocyclen weisen 3 bis 7, bevorzugt 4 bis 6 und besonders bevorzugt 4 bis 5 Kohlenstoffatome auf. Die Heterocyclen können 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1 Heteroatom aufweisen. Bevorzugte Heteroatome sind solche, die NH, O und S aufweisen. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die Heterocyclen mindestens eine Doppelbindung, bevorzugt zwei Doppelbindungen aufweisen. Ferner können die Heterocyclen substituiert sein, wobei Halogene und C₁-C₂₀-Alkylgruppen besonders bevorzugte Substituenten sind. Als Umsetzungen an Heterocyclen sind insbesondere die Umsetzung von Tetrahydrofuran zu 2-Monomethoxytetrahydrofuran und 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran oder von Furan zu Dimethoxydihydrofuran sowie die Umsetzung von N-Methylpyrrolidon-2 zu 5-Methoxy-N-Methylpyrrolidon-2 durch Halogen-mediatisierte Umsetzung bevorzugt.

[0065] Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Elektrolysezelle: geteilte Elektrolysezelle vom Durchflußtyp

Membran: Nation-324

Kathode: Edelstahl 35 cm²

Anode: diamantbeschichtete Siliciumelektrode 35 cm²

[0066] Es wurden 120 g Methansulfonsäure und 80 g VE-Wasser als Katholyt eingesetzt. Der Anolyt bestand aus 200 g einer wäßrigen Cer(III)-methansulfonat-Lösung (3,5%), die aus Cer(III)carbonat hergestellt wurde. Die Umsetzung wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurden die beiden Zellkompartimente befüllt und auf 80°C hochgeheizt. Anschließend wurde die Elektrolyse bei einer Temperatur von 80°C mit einer Stromdichte von 28 mA/cm² bei Normaldruck durchgeführt. Die Elektrolyse wurde nach 2 F beendet.

[0067] Der Umsatz wurde durch Titration des entstandenen Cer(IV) bestimmt:

Ausbeute: 60% Cer(IV).

Elektrolysezelle: geteilte Elektrolysezelle vom Durchflußtyp

Membran: Nation-324

Kathode: Edelstahl 35 cm²

Anode: diamantbeschichtete Siliciumelektrode 35 cm²

[0068] Es wurden 120 g Methansulfonsäure und 80 g VE-Wasser als Katholyt eingesetzt. Der Anolyt bestand aus 200 g einer wäßrigen Cer(III)-methansulfonat-Lösung (2,3%), die aus Cer(III)carbonat hergestellt wurde. Die Umsetzung wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurden die beiden Zellkompartimente befüllt und auf 80°C hochgeheizt. Anschließend wurde die Elektrolyse bei einer Temperatur von 80°C mit einer Stromdichte von 28 mA/cm² bei Normaldruck durchgeführt. Die Elektrolyse wurde nach 4 F beendet.

[0069] Der Umsatz wurde durch Titration des entstandenen Cer(IV) bestimmt – Ausbeute: 78% Cer(IV)

[0070] Die erhaltene Cer(IV)-Lösung wurde zur elektrochemischen Oxidation von p-Methoxytoluol eingesetzt. Nach Zugabe des p-Methoxytoluols und einer Reaktionszeit von 90 Minuten war die Gesamtmenge an Cer(IV) verbraucht. Das erhaltene 2-Phasen-Gemisch wurde getrennt. Die wäßrige, das Cer(III) enthaltende, Lösung wurde in der Elektrolysezelle entsprechend obiger Beschreibung zu Cer(IV) oxidiert und somit regeneriert. Die Elektrolyse wurde nach 4 F beendet. Der Umsatz wurde durch Titration des entstandenen Cer(IV) bestimmt.

Ausbeute: 69% Cer(N)

[0071] Der Abfall der Ausbeute von zunächst 78% auf nunmehr 69% ist durch die konkurrierende Oxidation von organischen Restsubstanzen in der wäßrigen Cer(IV)-Lösung zu erklären. Dies beeinträchtigt jedoch die Elektrodenoberfläche nicht.

[0072] Nach einer weiteren Umsetzung von p-Methoxytoluol, nunmehr jedoch als organische Lösung in Dichlormethan, mit der durch Regenerierung erhaltenen Cer(IV)-Lösung, die ebenfalls nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten kein Cer(IV) mehr enthielt, wurde die erhaltene Cer(III)-Lösung ein weiteres Mal elektrochemisch regeneriert. Bei einem Ladungseinsatz von 4 F wurde eine Ausbeute an 76% an Cer(IV) erhalten.

[0073] Die Stromausbeute hat sich im Vergleich zur ersten Regenerierung deutlich verbessert. Dies hat seinen Grund darin, daß durch den Zusatz eines organischen Lösungsmittels organische Nebenprodukte der Reaktion überwiegend in der organischen Phase verbleiben, so daß ein geringerer Anteil an organischen Nebenprodukten als Konkurrenzoxidation zur Cer(III)-Oxidation auftritt. Der insgesamt hohe Ladungsaufwand zur Herstellung von Cer(IV), ausgehend von Cer(III), im Vergleich zur theoretisch benötigten Ladungsmenge (1 F statt wie hier 4 F) liegt in der Elektrodengeometrie begründet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur präparativen elektrochemischen Regenerierung mindestens einer als Mediator, während einer Umsetzung mit mindestens einer organischen Verbindung, eingesetzten Verbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mindestens eine als Mediator eingesetzte Verbindung mit einer Diamantelektrode in Kontakt gebracht wird und Redoxäquivalente austauscht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die als Mediator eingesetzte Verbindung ein anorganisches Salz oder eine organische Verbindung

ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die als Mediator eingesetzte Verbindung ausgewählt wird unter Salzen und Komplexen der Redoxsysteme: Ce(III/IV); Cr(II/III); Cr(III/VI); Ti(II/III); V(II/III); V(III/IV); V(IV/V); Ag(I/II); AgO⁺/AgO⁻; Cu(I/II); Sn(II/IV); Co(II/III); Mn (II/III); Mn(II/IV); Mn(II/VI); Os(IV/VIII); Os(III/IV); Os(IV/VI); Br₂/Br⁻/BrO₃; I₂, I⁻, IO₃⁻, TEMPO, ABTS, NAD⁺, NADH, NADP⁺/NADPH, Viologen und Gemischen aus zwei oder mehr davon.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die als Mediator eingesetzte Verbindung in wäßriger oder organischer Lösung oder in einem Gemisch aus wäßriger und organischer Lösung vorliegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diamantelektrode einen Kern enthaltend Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Wolfram, Silicium, Molybdän, Graphit oder Graphit/Gold und, darauf aufgebracht, eine dotierte leitfähige Diamantschicht umfaßt.

6. Verfahren zur Umsetzung mindestens einer organischen Verbindung, umfassend die folgenden Stufen (1) und (2):

(1) In Kontakt bringen mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer als Mediator dienenden Verbindung;

(2) Regenerierung der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren nach Anspruch 6, das die folgende weitere Stufe (3) umfaßt:

(3) Rückführung in Stufe (1) der gemäß Stufe (2) regenerierten mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung und Regenerierung durch das in Kontakt bringen der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung mit der Diamantelektrode und mit der mindestens einen umzusetzenden organischen Verbindung gleichzeitig im Elektrolysekreislauf durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung und Regenerierung durch das in Kontakt bringen der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung mit der Diamantelektrode und die Umsetzung der mindestens einen als Mediator dienenden Verbindung mit der mindestens einen organischen Verbindung in einer separaten Stufe und in räumlich getrennten Reaktionseinrichtungen durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei die Umsetzung aus folgenden Reaktionen ausgewählt wird:

Oxidation eines aliphatischen, araliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs zu einem Alkohol oder Ether; Oxidation mindestens eines aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Alkohols oder eines Gemischs aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen zu einer Carbonylgruppenaufweisenden Verbindung; Reduktion einer Carbonylverbindung zu einem Alkohol; Oxidation mindestens aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkohols oder einer Carbonylverbindung oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon zu mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Carbonsäureester oder einem Gemisch aus zwei oder mehr

davon; Reduktion einer Carbonsäure oder eines Carbonsäureesters zu einem Alkohol oder einem Aldehyd; Umsetzung von offenkettigen oder zyklischen funktionalisierten Kohlenwasserstoffen zu den in Allylstellung oxidierten Produkten; Umsetzung von Carbonylverbindungen zu den in α -Stellung hydroxylierten Produkten; Reduktion oder Oxidation mindestens einer heterozyklischen Verbindung; Umsetzung eines ein- oder mehrkernigen Aromaten zu dem entsprechenden Chinon; Oxidation von Alkenen zu Epoxiden; Enthalo-

5
10
15

genierung von Halogen-haltigen organischen Verbindungen.
11. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung einer weitgehend TOC-freien Mediatorlösung für elektrochemische Um-

20
25
30
35
40
45
50
55
60
65